

非均相 Fenton 反应催化剂 Fe₂O₃/γAl₂O₃的制备及其性能

王 昶1,王 芳2,张思月1,徐立强1

(1. 天津科技大学海洋科学与工程学院, 天津 300457; 2. 天津科技大学材料科学与化学工程学院, 天津 300457)

摘 要:采用等体积浸渍法制备非均相 Fenton 反应催化剂 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃,以对羟基苯丙酸为降解目标物,考察了 γ-Al₂O₃ 粒径的大小、浸渍时间、焙烧温度、焙烧时间、负载量等因素对催化剂催化活性的影响.通过热重、XRD、电镜扫描对催化剂形貌和特征的分析以及催化反应的结果分析可知,在 γ-Al₂O₃ 上负载了催化剂 Fe₂O₃,但 Fe₂O₃ 并不均匀,在 γ-Al₂O₃ 为 100~120 目,负载量为 11.7%,浸渍 10 h,焙烧温度为 550 ℃,焙烧 4 h,与 60 mg/L 的对羟基苯丙酸反应 60 min 的条件下,催化剂的活性最好,对羟基苯丙酸的去除率可达到 70.26%. 重复实验说明催化剂的稳定性较好. 关键词:非均相 Fenton; Fe₂O₃/γ-Al₂O₃;催化剂制备;催化剂性能 中图分类号: X703 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2013)05-0028-05

Preparation and Properties of Catalyst Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ in Heterogeneous Fenton Process

WANG Chang¹, WANG Fang², ZHANG Siyue¹, XU Liqiang¹

College of Marine Science and Engineering, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China;
 College of Material Science and Chemical Engineering, Tianjin University of Science & Technology,

Tianjin 300457, China)

Abstract: Catalyst Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ in hetergeneous Fenton system was prepared using isometric impregnation. This research took p-hydroxyphenyl propionic acid as degradation target and the effect of γ -Al₂O₃ size, dipping time, calcinations temperature, roasting time and load, etc. on the activity of the catalyst was studied. TGA, XRD, and SEM analyses of the catalytic reaction and the results showed that catalyst Fe₂O₃ was loaded on γ -Al₂O₃ though not very well distributed. The removal of p-hydroxyphenyl propionic acid of 60 mg/L after 60 minutes reached 70.26% when γ -Al₂O₃ was 100 ~ 120 mesh, loading capacity 11.7%, dipping for 10 h, and the calcination temperature was 550 °C for 4 h. The activity of the catalyst was best under those conditions. Repeated experiments proved the stability of the catalyst.

Key words: heterogeneous Fenton; Fe_2O_3/γ -Al₂O₃; catalyst preparation; catalyst property

Fenton 试剂能无选择性地氧化有机污染物,尤其 对于那些生物难降解的有机污染物具有很好的氧化 作用,工艺相对成熟,在水污染处理中有很好的应用 前景^[1-3]. 但是,均相 Fenton 体系在实际应用中仍有 一些不足^[4-5]:H₂O₂ 利用率不高; pH 应用范围很窄, 一般小于 3.0;反应中易形成铁泥,不易回收,增加了 处理成本,造成浪费.

对此,很多学者致力于非均相催化剂的研究与开发.非均相 Fenton 催化剂容易回收、可以重复使用从

而避免二次污染.研究非均相 Fenton 体系,对处理生物难降解的有机污染物具有重要的现实意义.例如:杨春维等^[6]以活性炭为载体,采用浸渍法负载 Fe²⁺,制备了非均相 Fenton 反应催化剂,重复使用 4 次仍具有很好的催化活性.张亚平等^[7]利用等离子体制备了光 Fenton 催化剂 Ce-Fe/Al₂O₃,通过媒介黄的光 Fenton 脱色反应考察了催化剂的活性及其稳定性.

本文选择固定 Fe²⁺的载体为 γ-Al₂O₃,采用等体 积浸渍法制备催化剂,以对羟基苯丙酸为降解目标,

收稿日期: 2012-12-24;修回日期: 2013-04-08 基金项目:国家科技支撑计划项目(2011BAC11B05)

作者简介: 王 昶(1958—), 男, 江苏人, 教授, wangc88@163.com.

对催化剂制备的工艺条件进行了研究,为进一步研究 其催化氧化机理和反应特征提供参考.

1 材料与方法

1.1 试剂与仪器

对羟基苯丙酸、硫酸亚铁、无水亚硫酸钠、质量 分数 30%的双氧水,分析纯,市售;球形 *γ*-Al₂O₃,天 津化工研究设计院,比表面积 240 m²/g,孔容 0.40 mL/g,平均孔径 8 nm,平均粒径 0.2~0.3 mm.

Lab Tech UV9100D 型紫外-可见分光光度计; 85-2 型恒温磁力搅拌器; UJ 3 型高速离心机; TAQ 50 型热重-微商分析仪,美国 TA 公司; Rigaku D/MAX 2500型X射线衍射仪; JSM-6360I A 型扫描 电子显微镜.

1.2 实验方法

采用等体积浸渍法:室温下,配制一定浓度的 FeSO₄浸渍液4mL倒入烧杯,准确称取γ-Al₂O₃3.2g 倒入烧杯,封口并开始计时,于 30℃水浴振荡一定 时间,105℃干燥4h,于马弗炉中一定温度下焙烧一 段时间,取出放入干燥器中备用.

室温下, 配制 60 mg/L 的对羟基苯丙酸溶液 (pH 为 4.0) 250 mL 倒入反应器中, 然后加入 1.5 g 自制的 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂, 避光下磁力搅拌 30 min 后, 迅速投加一定量的 H₂O₂, 同时开始计时. 因为 Fe²⁺/Fe³⁺的存在, 对吸光度的测定有较大影响, 需要同时做空 自实验.

每隔一段时间,迅速取 5 mL 反应液,立即加入 一定量的 Na₂SO₃ 溶液使反应终止,高速离心 (8 000 r/min) 10 min,上清液在波长 275.35 nm 处测 定其吸光度.根据标准曲线方程 y = 0.009 31x + 0.008 8 确定出溶液中剩余对羟基苯丙酸的质量浓 度,并按式(1)计算其去除率.

去除率=
$$\frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \times 100\%$$
 (1)

式中: ρ_0 为处理前对羟基苯丙酸溶液的质量浓度, mg/L; ρ 为处理后对羟基苯丙酸溶液的质量浓度, mg/L.

1.3 催化剂表征

使用 TAQ 50 型热重-微商分析仪进行热性能分析,升温速率 10 ℃/min,反应终温 900 ℃,载气为高 纯度氮气,气体流量 40 mL/min;采用日本 Rigaku D/MAX 2500 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析,Cu

靶 Kα 射线(λ = 1.5406 nm), 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 8°/min, 扫描范围 10°~80°; 通过 JSM – 6360I A 型扫描电子显微镜观察 γ-Al₂O₃ 以及 负载型催化剂的形貌.

2 结果与讨论

2.1 粒径的影响

室温下,称取 1.860 0 g 的 FeSO₄·7H₂O 溶解在水 中配制成 4 mL 的浸渍液,准确称取 30~60、60~ 80、80~100、100~120 目 γ-Al₂O₃ 3.2 g 倒入烧杯(相 当于负载量为 11.7%),封口并开始计时,于 30 ℃水 浴振荡 10 h, 105 ℃干燥 4 h,于马弗炉中 550 ℃下焙 烧 4 h. 按照上述实验条件反应后测出吸光度,经计 算得出去除率,结果如图 1 所示.



图 1 粒径对催化性能的影响 Fig. 1 Effect of particle size on the properties of the catalyst

由图 1 可知,随着 γ-Al₂O₃ 粒径的减小,催化剂 的催化活性逐渐增强,对羟基苯丙酸的去除率呈上升 趋势,当粒径为 100~120 目时,去除率达到最大,为 70.26%.原因是催化剂的粒径越小,其比表面积越 大,活性位点多,与污染物的接触面积越大;另一方 面,在催化过程中内扩散起着重要的作用,颗粒越 小,内扩散阻力就越小,催化活性增强.

2.2 焙烧温度的影响

室温下,称取 1.860 0 g 的 FeSO₄·7H₂O 溶解在水 中配制成 4 mL 的浸渍液,准确称取磨制好的 100~ 120 目的 γ-Al₂O₃ 3.2 g 倒入烧杯,封口并开始计时, 于 30 ℃水浴振荡浸渍 10 h, 105 ℃干燥 4 h,焙烧温 度分别设为 450、500、550、600、700、800 ℃.按照上 述实验步骤进行实验,结果如图 2 所示.由图 2 可 知,催化活性受焙烧温度影响较大.在焙烧温度低于 550 ℃时,随温度的升高,催化剂的催化活性逐渐增 强,但是增强幅度不太明显.当焙烧温度为 550 ℃ 时,对羟基苯丙酸的去除率最大,此时催化剂的活性 最强.450~550℃焙烧的催化剂颗粒大小均匀,分布 散乱,无明显的团聚现象^[8].随着焙烧温度的进一步 升高,催化活性降低,可能是因为催化剂高温烧结, 脱水收缩,开始团聚,颗粒集聚变大.由文献[9]可知 400~800℃是 γ-Al₂O₃稳定存在的温度区间.同时 γ-Al₂O₃ 微孔口处吸附的金属盐会分解,造成微孔堵 塞,吸附性降低,催化活性位点减少,使得催化剂活 性降低.



图 2 焙烧温度对催化性能的影响

Fig. 2 Effect of calcinations temperature on the properties of the catalyst

2.3 浸渍时间的影响

室温下,称取 1.860 0 g 的 FeSO₄·7H₂O 溶解在水 中配制成 4 mL 的浸渍液,准确称取磨制好的 100~ 120 目的 γ-Al₂O₃ 3.2 g 倒入烧杯,封口并开始计时, 30 ℃水浴振荡,浸渍时间分别为 6、8、10、12、14 h, 浸渍之后在干燥箱内 105 ℃干燥 4 h,550 ℃下焙烧 4 h. 按上述步骤进行实验,结果如图 3 所示.





Fig. 3 Effect of impregnation time on the properties of the catalyst

由图 3 可知,随着浸渍时间的延长,催化活性逐 渐增强,到 10 h 趋于稳定.这是因为在浸渍过程的初 期,随着时间的延长,载体上活性组分逐渐增多,在 一定时间内载体上吸附-解吸达到平衡,也就是说, 浸渍 10 h 就可以使 FeSO4 最大程度负载在 *y*-Al₂O₃ 上.理论上讲,延长浸渍时间会使浸渍更加充分,可 事实证明,再延长浸渍时间,催化剂的催化活性也并 未增强.浸渍 10h 足以让活性组分在载体上充分扩 散、漫溢^[10],此时活性组分稳定,因此选择浸渍时间 为10h.

2.4 焙烧时间的影响

室温下,称取 1.860 0 g 的 FeSO₄·7H₂O 溶解在水 中配制成 4 mL 的浸渍液,准确称取磨制好的 100~ 120 目的 γ-Al₂O₃ 3.2 g 倒入烧杯,封口并开始计时, 30 ℃水浴振荡,浸渍时间 10 h,然后在干燥箱内 105 ℃干燥 4 h,于 550 ℃下高温焙烧,焙烧时间分别 为 2、3、4、5、6 h. 按照上述实验步骤进行实验,结果 如图 4 所示.



图 4 焙烧时间对催化性能的影响

Fig. 4 Effect of roasting time on the properties of the catalyst

由图 4 可知, 焙烧时间是影响催化剂催化活性的 又一因素. 当焙烧时间为 4 h 时, 其催化活性最 佳. 焙烧时间从 2 h 延长至 4 h 时, 催化剂活性随着 焙烧时间的延长增加较明显, 但焙烧时间大于 4 h 时 催化剂的活性开始略微降低, 主要是因为焙烧时间的 延长可能会导致催化剂载体表面部分微孔塌陷, 载体 的比表面积减少, 催化剂表面的活性位点减少, 导致 催化性能轻微降低. 所以, 在此后的实验中催化剂的 焙烧时间均为 4 h.

2.5 负载量的影响

室温下, 配制相当于负载量为 5%、10%、11.7%、 15%和 19%的浸渍液倒入烧杯中, 准确称取 100~120 目的 *γ*-Al₂O₃ 3.2 g 放入烧杯, 封口并开始计时, 于 30 ℃水浴振荡, 浸渍时间 10 h, 然后在干燥箱内 105 ℃干燥 4 h, 于 550 ℃高温焙烧 4 h. 按照上述实 验步骤进行实验, 结果如图 5 所示. 由图 5 可知, 负 载量的不同也会影响催化剂的催化活性. 在一定范 围内, 催化剂活性随着负载量的增加而增强, 这是因 为浸渍液浓度低, 载体吸附量少, 有效活性组分也 少,催化活性低. 当负载量为 11.7%时,催化剂的催化 活性最好. 这时候可能吸附量已经达到饱和,而且在 载体上分布均匀,焙烧完之后也不存在烧结、微孔堵 塞等现象. 但负载量并不是越大越好,当进一步增加 负载量时,催化剂的活性反而降低,高负载量导致催 化剂活性降低的原因可能是:当浸渍液浓度过高时, 紧密堆积的活性组分使得催化剂孔隙率和比表面积 缩小,从而影响了催化剂活性的发挥.



图 5 负载量对催化性能的影响 Fig. 5 Effect of loading on the properties of the catalyst

2.6 催化剂的重复性能

在最佳条件下制备的催化剂使用 1 次后,冲洗过 滤,低温烘干后分别进行重复实验.反应均在基准条 件下进行,反应时间 60 min,结果如图 6 所示.由图 6 可知,催化剂在第 1 次使用时去除率为 70.26%,催 化剂在第 2 次使用时,对羟基苯丙酸的去除率有一定 降低,但之后趋于稳定.说明催化剂的稳定性较好.



图 6 催化剂的稳定性 Fig. 6 Stability of the catalyst

3 催化剂的表征

3.1 热重-微商分析(TG-DTG)

将经 FeSO₄ 溶液浸渍过的 γ-Al₂O₃ 干燥后进行 TG-DTG 测试,其结果如图 7 所示.



图 7 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃前驱物的 TG-DTG 曲线 Fig. 7 Curves of TG-DTG of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ precursor

由图 7 可知: 从室温到 130 ℃, 质量损失约 7%, 这主要是由吸附水的脱附引起的; 130~480 ℃, 质量 损失约 7%; 480~900 ℃, 质量损失很明显, 因为在 480 ℃催化剂前驱物 Fe₂(SO₄)₃ 受热开始分解生成 Fe₂O₃, 这与文献中查到的结果一致. 单因素实验初 步确定催化剂的最佳焙烧条件为 550 ℃下焙烧 4h, 此温度正是催化剂前驱物受热分解生成 Fe₂O₃ 的适 宜温度. 在此温度下焙烧 4h, Fe₂O₃ 晶体形成过程基 本完成. 温度太低, 可能焙烧不完全, 温度太高, 可能 晶型会发生转变, 因此单因素实验中催化剂的焙烧温 度选择 550 ℃是合适的.

3.2 X射线衍射分析

等体积浸渍法制备的负载型催化剂的 XRD 谱图 如图 8 所示. XRD 谱图上 24°、32.5°、35.7°、40.7°、 49.4°、57.4°、62.4°等位置出现峰值,即出现了 Fe₂O₃ 物相的主衍射峰,说明催化剂中活性组分 Fe 主要以 Fe₂O₃ 形式存在. Fe₂O₃ 衍射峰比较弥散,峰形宽化, 这表明 Fe₂O₃ 在载体上是以小颗粒高分散状态存在 或是以非晶形状态存在,而高分散和非晶相形态通常 具有较高的催化活性.



图 8 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃催化剂的 XRD 谱图 Fig. 8 XRD pattern of Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ catalyst

3.3 SEM 测试分析

γ-Al₂O₃ 和催化剂 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 表面的 SEM 照 片如图 9 所示.







(b) Fe₂O₃/γ-Al₂O₃
 图 9 γ-Al₂O₃ 及催化剂的扫描电镜图
 Fig. 9 SEM of γ-Al₂O₃ and the catalyst

由图 9 可见:氧化铝表面稀疏地堆积着一些大小不同的粒子,粒子之间的空隙就是孔的来源.而在 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催化剂表面,能够看到分散着大量 Fe₂O₃ 晶体,但分散不是很均匀,存在着部分团聚 现象.

4 结 论

采用等体积浸渍法制备负载型 Fe₂O₃/γ-Al₂O₃ 催 化剂并对其结构进行了表征,用于非均相 Fenton 反 应对对羟基苯丙酸进行氧化降解.通过单因素实验 对催化剂制备工艺条件进行优化,最佳制备条件初步 确定为:γ-Al₂O₃ 的粒径 100~120 目,浸渍时间 10 h, 干燥 4 h, 焙烧温度 550 ℃, 焙烧时间 4 h, 负载量 11.7%. 用此催化剂降解对羟基苯丙酸, 去除率可达 70.26%. 通过 XRD、TG-DTG、SEM 测试手段对负载 型催化剂进行表征,结果表明,该催化剂中活性组分 Fe 是以 Fe₂O₃ 的形式存在的,但是分散不是特别 均匀.

参考文献:

- Lin Hongsheng, Jiang Dechang. Fenton oxidation and sequencing batch reactor (SBR) treatments of highstrength semiconductor wastewater [J]. Desalination, 2003, 154 (2): 107–116.
- [2] 王喜全,胡筱敏,马英群,等.内电解-Fenton 氧化法降 解活性艳蓝 X-BR 机理[J].化工环保,2010,30(6): 482-486.
- [3] Perez M, Torrades F, Domenech X, et al. Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents [J]. Water Research, 2002, 36 (11) : 2703–2710.
- [4] 赵超. 异相 photo-Fenton 光催化降解有机污染物[D].武汉:华中师范大学,2007.
- [5] 陈芳艳, 倪建玲, 唐玉斌. 非均相 UV/Fenton 氧化法降 解水中六氯苯的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(6): 765-770.
- [6] 杨春维,王栋,王坤,等. 非均相 Fenton 反应催化剂的 制备及其催化性能[J]. 化工环保,2011,31(6):557-560.
- [7] 张亚平,韦朝海,姜涛,等.光 Fenton 反应催化剂 Ce-Fe/Al₂O₃ 的等离子体制备及其性能表征[J].中南大学 学报:自然科学版,2010,41(4):1292-1296.
- [8] 张元华,陈世萍,袁成龙,等. 焙烧温度对甲硫醇催化
 剂 K₂WO₄/Al₂O₃ 结构和性能的影响[J]. 催化学报, 2012,33(2):317-322.
- [9] 何小荣,朱家义,胡晓丽,等. 焙烧温度对 Al₂O₃载体及 Pd/Al₂O₃ 催化剂性能的影响[J]. 石化技术与应用, 2009,27(3):233-237.
- [10] 胡筱敏,张永利,王庆雨. 非均相催化湿式氧化亚甲蓝 水溶液的研究[J]. 环境工程学报,2007,1(2):16-19. 责任编辑:周建军